



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63287764 A

(43) Date of publication of application: 24.11.1988

(51) Int. Cl. C07D207/20

A01N 43/40, A01N 43/54, A01N 43/78, C07D207/22, C07D211/84,
C07D213/61, C07D213/72, C07D233/20, C07D233/22, C07D233/26,
C07D233/44, C07D233/52, C07D233/64, C07D233/88, C07D239/06,
C07D239/12, C07D263/10, C07D263/28, C07D265/08

(21) Application number: 62122516

(22) Date of filing: 21.05.1987

(71) Applicant: NIPPON TOKUSHU NOYAKU
SEIZO KK

(72) Inventor: SHIOKAWA KOZO
TSUBOI SHINICHI
SASAKI AKITAKA
MORIIE KOICHI
HATTORI YUMI
SHIBUYA KATSUHIKO

(54) N-3-CYANOBENZYL-HETEROCYCLIC
COMPOUND AND INSECTICIDE

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I [X is halogen, CN or alkyl; n is 0, 1 or 2; R is H or 1W4C alkyl; Y is N or CR¹ (R¹ is H, alkyl, haloalkyl, acyl or phenylthio); Z is NO₂ or CN; T is 3W4 hetero-ring residues forming a 5W6-membered hetero-ring containing 1W3 hetero-atoms (O, S or ≥1 N) together with adjacent C and N; said hetero-ring residue may have a substituent (halogen, 1W4C alkyl, 2W4C alkenyl or 2W4C alkynyl)].

EXAMPLE: 1-(3-Cyanobenzyl)-2-nitromethyleneimidazolidine.

USE: Insecticide.

PREPARATION: The compound of formula IV which is one of the compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II (T¹ is T wherein the terminal constituent member of the bonded C-side

terminal is hetero-atom (O, S or N) and the remaining residues are C] with a compound of formula III (R' is lower alkylbenzyl, etc.).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



I



II



III



IV

③ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

① 公開特許公報(A) 昭63-287764

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑥ 公開 昭和63年(1988)11月24日

C 07 D 207/20
A 01 N 43/40
43/54
43/78

1 0 1

7242-4C
Q-7215-4H
E-7215-4H
E-7215-4H

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑦ 発明の名称 N-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物及び殺虫剤

⑧ 特 願 昭62-122516

⑨ 出 願 昭62(1987)5月21日

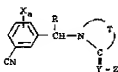
- ⑩ 発 明 者 塩 川 欽 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原210-6
⑪ 発 明 者 坪 井 真 一 東京都日野市平山3-26-1
⑫ 発 明 者 佐々木 昭 孝 東京都日野市東平山1-7-3
⑬ 発 明 者 盛 家 晃 一 東京都台東区上野5-7-11
⑭ 発 明 者 服 部 ゆ ゐ 東京都八王子市小比企町598
⑮ 発 明 者 渋谷 克 彦 東京都八王子市並木町39-15
⑯ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号
会社
⑰ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂
最終頁に続く

明 細 書

① 発明の名称 N-3-シアノベンジル-ヘテロ
環式化合物及び殺虫剤

② 特許請求の範囲

(1) 式:



式中、Xは、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を示し、

Rは、H、/又はメチルを示し、

Rは、水素原子又は炭素数1〜6のアルキル基を示し、

Yは、=N-又は-C(=R¹)-を示し、ここでR¹は、

水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基又はフェニル基を示し、

Zは、ニトロ基又はシアノ基を示し、そして

Yは、それが隣接する炭素原子及び酸素原子と一極性なつて形成される5〜6員のヘテロ環に於ける、3〜4位の該ヘテロ環炭素を示し、

ここで、該ヘテロ環炭素は、ハロゲン原子、任意に置換されていてもよい炭素数1〜6のアルキル基、炭素数2〜6のアルキル基及び炭素数2〜6のアルキル基より成る群から選ばれる少なくとも1つにより、置換されていてもよく、また

炭素5〜6員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選られ、且つ少なくとも1つが窒素原子である1〜3位のヘテロ環原子を含む。

で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物。

(2) Xが、フルオル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数1〜6のアルキルを示し、

Rが、H又はメチルを示し、

Rが、水素原子又はメチルを示し、

(1)

(2)

Yが、 $=N-$ 又は $=C-\overset{R^1}{\underset{|}{O}}$ を示し、ここで R^1 は、水素原子、炭素数 ~ 4 のアルキル、炭素数 ~ 3 のフルオロアルキル、炭素数 ~ 4 のフルメルカルボニル又はフェニル基を示し、

Zが、ニトロ又はシアノを示し、そして

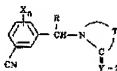
Tが、それが隣接する炭素原子及び酸素原子と一緒になつて形成される $5\sim 6$ 員のヘテロ環に於ける、 $3\sim 4$ ケの該ヘテロ環残基を示し、ここで該ヘテロ環残基は、フルオール、クロール、ブロム、炭素数 ~ 6 のアルキル、炭素数 ~ 4 のハロアルキル、炭素数 ~ 4 のシアノアルキル、炭素数 $2\sim 3$ のアルケニル、プロペンジル及びベンジル（ここで、該ベンジルは、ハロゲン又はシアノにより任意に置換されていてもよい）より成る群から選ばれる少なくとも 1 ケにより置換されていてもよく、また

該 $5\sim 6$ 員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも 1 ケが窒素原子である $1\sim 2$ ケのヘテロ原子を含む時許

(3)

ル、及びクロール置換又はシアノ置換ベンジルより成る群から選ばれる少なくとも 1 ケにより置換されていてもよい野許請求の範囲第1項記載の化合物。

(4) 式：



式中、Xは、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を示し、

Rは、 O 、 N 又は S を示し、

Rは、水素原子又は炭素数 ~ 4 のアルキル基を示し、

Yは、 $=N-$ 又は $=C-\overset{R^1}{\underset{|}{O}}$ を示し、ここで R^1 は、

水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルケニル基又はフェニル基を示し、

Zは、ニトロ基又はシアノ基を示し、そして

(5)

請求の範囲第1項記載の化合物。

(3) Xが、フルオール、クロール、ブロム、シアノ又は炭素数 ~ 4 のアルキルを示し、

Rが、 O 又は N を示し、

Rが、水素原子を示し、

Yが、 $=N-$ 又は $=C-\overset{R^1}{\underset{|}{O}}$ を示し、ここで R^1 は水素原子、メチル、エチル、トリフルオロメチル、炭素数 ~ 3 のアルキルカルボニル又はフェニル基を示し、

Zがニトロ又はシアノを示し、そして

Tが、それが隣接する炭素原子及び酸素原子と一緒になつて形成されるイミダゾリジン環、テトラヒドロピリミジン環、チアゾリジン環、オキサヒドロチアジン環、ピロリジン環、イミダゾリン環、ジヒドロピリジン、チアゾリン環、又はジヒドロピリジン環に於ける、 $3\sim 4$ ケの該環残基を示し、ここで該環残基は、フルオール、クロール、ブロム、メチル、エチル、トリフルオロメチル、シアノメチル、シアノエチル、アリル、プロパルジ

(4)

Tは、それが隣接する炭素原子及び酸素原子と一緒になつて形成される $5\sim 6$ 員のヘテロ環に於ける、 $3\sim 4$ ケの該ヘテロ環残基を示し、

ここで、該ヘテロ環残基は、ハロゲン原子、任意に置換されていてもよい炭素数 ~ 4 のアルキル基、炭素数 ~ 4 のアルケニル基及び炭素数 $2\sim 4$ のアルケニル基より成る群から選ばれる少なくとも 1 ケにより、置換されていてもよく、また

該 $5\sim 6$ 員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも 1 ケが窒素原子である $1\sim 3$ ケのヘテロ原子を含む、

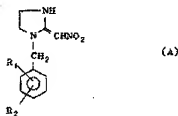
で表わされるN-3-シアノベンゾルヘテロ環式化合物を、有効成分として含有する殺虫剤。

3発明の詳細な説明

本発明は新規なN-3-シアノベンゾルヘテロ環式化合物、その製法及び殺虫剤としての利用に関する。

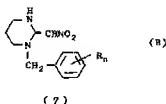
(6)

本願出願日前公知の西特許公開第2,732,660号には、下記式(A)のエトロメチレン-イミダジリジン環が殺虫活性を有する旨、記載されている。



(式中、R₁及びR₂は水素原子、…CN…を示す)

同じく、特開第61-227,577号には下記式(B)のエトロメチレン-テトラヒドロピリミジン環が殺虫活性を有する旨、記載されている。



式中、Xは、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を示し、

nは、0、1又は2を示し、

Rは、水素原子又は炭素数1〜4のアルキル基を示し、

Yは、=N-又は=C-を示し、ここでR¹は、

水素原子、アルキル基、ヘロアルキル基、アシル基又はフェニル基を示し、

Zは、ニトロ基又はシアノ基を示し、そしてTは、それが誘導する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される5〜6員のヘテロ環に繋がる、3〜4ケの該ヘテロ環員を示し、

ところで、該ヘテロ環族員は、ハロゲン原子、任意に置換されていてもよい炭素数1〜4のアルキル基、炭素数3〜4のアルケニル基及び炭素数3〜4のアルキニル基より成る群から選ばれる少なくとも1つにより、置換されていてもよく、また

(式中、nは1、2及び3を示し、

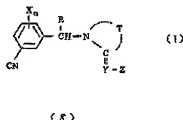
Rはアルキル基、…シアノ基、…

を示す)

また特開第63-91,064号には、ある種のN-シアノイミノ基置換の新規殺虫誘導化合物が、殺菌性、抗腫瘍活性、ピールズ線粒体および利尿性の薬性物質の製造中間体として有用である旨、記載されている。

更に、特開第57-196,877号には、ある種のテアトリロン誘導体が抗腫瘍剤として有用である旨、記載されている。

この際、本発明者等は、下記式(1)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物を見出した。式：

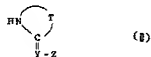


該3〜6員のヘテロ環は、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子より選ばれ、且つ少なくとも1つが窒素原子である1〜3ケのヘテロ環を含む。

本発明式(1)の化合物は、例えば下記の方法により合成できる。

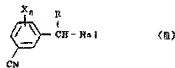
製法a):—

式：



式中、Y、Z及びTは前記と同じ、で表わされる化合物と、

式：



式中、X、n及びRは前記と同じ、そしてRnはハロゲン原子を示す。

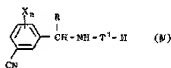
(9)

(10)

で表わされる化合物とを、反応させることを特徴とする。前記式(1)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

製法b): (式(1)中、Yが-C-を承し、Zがエトロボ基を示し、且つTが5～6員の飽和ヘテロ環に繋げる、3～4ケの該ヘテロ環残基を示し、該残基のうち、Tの結合する炭素原子側の末端の構成員が、酸素原子、イオウ原子及び硫黄原子より選ばれるヘテロ原子を示し、そして残りの残基が炭素原子を示す場合、TをT¹とする)

式:



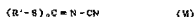
式中、X、a、R及びT¹は前記と同じ。

で表わされる化合物と。

(11)

製法c): (式(1)中、Yが=Nを示し、Zがシアノ基を示し、且つTが前記T¹を示す場合) 前記式(M)の化合物と。

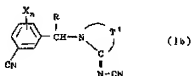
式:



式中、R'は前記と同じ。

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする。

式:



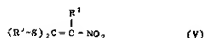
式中、X、a、R及びT¹は前記と同じ。

で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

製法d): (式(1)中、Yが=Nを示し、Zがエトロボ基を示し、且つTが前記T¹を示す場合)

(13)

式:

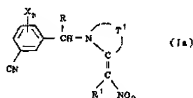


式中、R¹は前記と同じ。そして

R¹は低級アルキル基もしくはベンジル基を示すか、又は2つのR¹は一緒になってC₂以上の低級アルキレン基を示し、それらが隣接するイオウ原子と共に環を形成してもよい。

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする。

式:

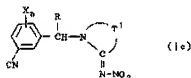


式中、X、a、R、R¹及びT¹は前記と同じで表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

(12)

前記(N)の化合物と、ニトログアニジンとを反応させることを特徴とする。

式:



式中、X、a、R及びT¹は前記と同じ、で表わされるN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

本発明式(1)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は強力な殺虫作用を示す。

本発明によれば、式(1)のN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は、前掲の両誌特許公開第3,732,660号記載の式(A)及び特開昭61-227,557号記載の式(B)に、概念上、一併包含されるものであるが、本発明式(1)で特定されたN-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は、これら明細書には、具体的に開示されていない。

(14)

であり、本願出願日前の公知利権物に記載されていなかった新規化合物である。そして驚くべきことには、本発明式 (1) の N-3-シアノベンジル-ヘテロ環式化合物は、特開昭 48-571 号、特開昭 48-571、064 号並びに特開昭 59-196,877 号に開示される、本発明式 (1) の化合物に類似する化合物と比較し、実質的に、極めて、卓越した、顕著な殺菌作用を現わす。

本発明式 (1) の化合物に於いて、好ましくは、

X は、フルカル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数 1~6 のアルキルを示し、

n は、0 又は 1 を示し、

R は、水素原子又はメチルを示し、

Y は、 =N- 又は =C- $\overset{\text{R}^1}{\text{R}^1}$ を示し、ここで R¹ は、

水素原子、炭素数 1~4 のアルキル、炭素数 1~3 のフルゴロアルキル、炭素数 1~4 のアルキルカルボニル又はフェニルチオを示し、

Z は、ニトロ又はシアノを示し、そして

(15)

水素原子、メチル、エチル、トリフルオロメチル、炭素数 1~3 のアルキルカルボニル又はフェニルチオを示し、

Z はニトロ又はシアノを示し、そして

Y は、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成されるイミダゾリジン環、テトラヒドロピリミジン環、チアゾリジン環、テトラヒドロチアジン環、ピロリジン環、イミダジン環、ピロピリジン環、チアジン環、又はピロピリジン環に於ける、3~4 位の炭素原子を示し、ここで炭素原子は、フルカル、クロル、ブロム、イソプロピル、トリフルオロメチル、シアノメチル、シアノエチル、アリル、プロパルジル、及びタロニ置換又はシアノ置換ベンジルより成る群から選ばれる少なくとも 1 つにより置換されていてもよい。

そして、本発明式 (1) の化合物の具体例として、特に、下記の化合物を例示できる。

(17)

Y は、それが隣接する炭素原子及び窒素原子と一緒になつて形成される 5~6 員のヘテロ環に於ける、3~4 位の炭素原子を示し、ここで炭素原子は、フルカル、クロル、ブロム、炭素数 1~6 のアルキル、炭素数 1~4 のハロアルキル、炭素数 1~4 のシアノアルキル、炭素数 2~3 のアルケニル、プロパルジル及びベンジル（ここで、該ベンジルは、ハロゲン又はシアノにより任意に置換されていてもよい）より成る群から選ばれる少なくとも 1 つにより置換されていてもよく、また

炭素 5~6 員のヘテロ環は、炭素原子、イオウ原子、及び窒素原子より選られ、且つ少なくとも 1 つが窒素原子である 1~2 位のヘテロ原子を含む。更に、式 (1) に於いて、特に好ましくは、

X は、フルカル、クロル、ブロム、シアノ又は炭素数 1~4 のアルキルを示し、

n は、0 又は 1 を示し、

R は、水素原子を示し、

Y は、 =N- 又は =C- $\overset{\text{R}^1}{\text{R}^1}$ を示し、ここで R¹ は

(16)

1-(3-シアノベンジル)-2-エトロメチレンイミダゾリジン、

1-(3-シアノ-4-フルオロベンジル)-2-エトロメチレンイミダゾリジン、

1-(3-シアノベンジル)-2-エトロメチレンテトラヒドロピリジン、

3-(3-シアノベンジル)-2-エトロメチレンチアゾリジン、

1-(3-クロロベンジル)-3-エトロイミノイミダゾリジン、

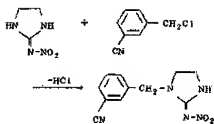
3-(3-シアノベンジル)-2-シアノイミノチアゾリジン、

1-(3-シアノベンジル)-3-エトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン、

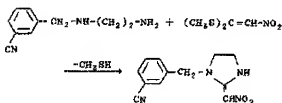
3-(3-シアノベンジル)-2-シアノイミノチアゾリジン。

製造法) に於いて、原料として、2-エトロイミノイミダゾリジンと、3-シアノベンジルタロニドを用いると、下記の反応式で示される。

(18)



製法b) に於いて、原料として、N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミンと1-ニトロ-2,2-ビス(メチルチオ)エチレンを用いると、下図の反応式で示される。



(19)

上記製法a) に於いて、原料である式(II)の化合物は、前記Y、Z及びTの定義に基づいたものを意味する。

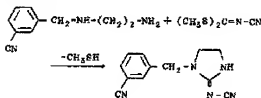
式(II)に於いて、Y、Z及びTは好ましくは、前記好ましい定義と同義を示す。

式(II)の化合物は、例えば、Chem. Ber. (ケミフエ・ベリヒタ)、100巻、591〜604頁、ベルギー特許第821,281号、米国特許第3,971,774号、J. Org. Chem. (ジャーナル・オーガニク・ケミストリー)、38巻、155〜156頁、Arch. Pharm. (アーキテクトファーマー・マコーコニー)、305巻、721〜737頁、Khim. Farm. Zh.、17巻、154〜155頁、J. Am. Chem. Soc. (ジャーナル・アメリカン・ケミカル・ソサエティー)、91巻、1856〜1857頁、J. Med. Chem. (ジャーナル・メディカル・ケミストリー)、73巻、5752〜5759頁、特開昭62-81382号等に記載される公知化合物である。

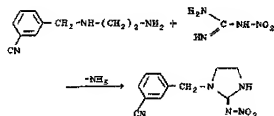
その具体例としては、例えば、

(21)

製法c) に於いて、原料として、N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミンとジメチルシアノジチオイミドカーボネートを用いると、下図の反応式で示される。



製法d) に於いて、原料として、N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミンと、ニトロジアセトンを用いると、下図の反応式で示される。



(20)

- 2-ニトロイミノイミダゾリジン、
- 2-ニトロメチレンイミダゾリジン、
- 2-ニトロメチレンテトラヒドロピリジン、
- 2-ニトロメチレンテトラヒドロピリジン、
- 2-ニトロイミノテトラヒドロピリジン、
- 2-ニトロイミノテトラヒドロピリジン、
- 2-シアノイミノイミダゾリジン、
- 2-シアノイミノテトラヒドロピリジン、
- 2-ニトロメチレンピリジン、
- 2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン

等を例示できる。

同様に製法a) の原料である式(II)の化合物は、前記、X、n、Z及びTの定義に基づいたものを意味する。

式(III)に於いて、X、n及びTは好ましくは、前記好ましい定義と同義を示し、Zは好ましくはクロル又はブロムを示す。

式(III)の化合物は、公知のものであつて、その具体例としては、3-シアノベンジルグロリドを例示できる。

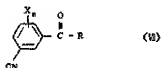
(22)

上記製法 b), c) 並びに d) に於いて、原料である式 (H) の化合物は、前記、X, n, R 及び T¹ の定義に基づいたものを意味する。

式 (H) に於いて、X, n 及び R は好ましくは、前記好ましい定義と同義をなし、T¹ は、好ましくは、前記 T の好ましい定義中、T¹ に対応するものと同義を示す。

式 (H) の化合物は、例えば、

式：



式中、X, n 及び R は前記と同じ、

で表わされる化合物と、

式：



式中、T¹ は前記と同じ

で表わされる化合物とを反応させ、次いで該生成物 (23)

びトリクロロエチレン、クロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；エーテル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩類例えば、ナトリウムハイドライド、カリウムハイドライド等の水素化合物、アルカリ金属の水素化合物、炭酸塩をあげることができる。

上記製法 a) は、広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約 0℃～約 100℃、好ましくは約 0℃～約 80℃ の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件下で行なうこともできる。

(25)

物を還元することにより、得られる。

上記式 (16) の化合物は公知のものであり、式 (16) の化合物も、特開昭 62-8/382 号等に記載される公知のものである。

同様上記製法 b) の原料である式 (V) の化合物は、例えば特開昭 62-8/382 号等に記載される公知のものである。

上記製法 c) に於いて、原料である式 (II) の化合物は、例えば J. Org. Chem. (ジャーナル・オーガニク・ケミストリー)、3 巻、1566～1572 頁に記載される公知のものである。

上記製法 a) の実施に際しては、適当な希釈剤としてすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

かかる希釈剤の例としては、水；酢酸、濃硫酸および芳香族炭化水素類（場合によつては塩素化されてよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ペンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライドおよび (24)

上記製法 a) を実施するに当つては、例えば、式 (II) の化合物 1 モルに対し、塩基として、ナトリウムハイドライドを、約 1/10～1/20 倍モル量、式 (III) の化合物を等モル量～約 1/10 倍モル量、好ましくは等モル量～約 1/10 倍モル量と、不活性溶媒、例えばジメチルスルホキシド中で反応させることにより、目的の化合物を得ることができる。上記製法に照しては、式 (I) の化合物を、ナトリウムハイドライドにより、予め、ナトリウム塩の形にしておくことが、反応上、好ましく、また、断る反応は、ナトリウムハイドライドの特性から、真空ガスを雰囲気下で行うことが望ましい。

上記製法 b) の実施に際しては、適当な希釈剤として、製法 a) で開示したと同様のすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

上記の製造法 a) は、広い温度範囲内において実施することができる。一般には約 -20℃ と混合物の沸点との間で実施でき、好ましくは約 50℃～約 120℃ の間で実施できる。また、反応は常圧の下で行なうのが望ましいが、加圧または減圧

(26)

下で操作することも可能である。

上記製造法(1)を実施するに当たっては、例えば、式(N)の化合物/モルに対し、式(V)の化合物を等モル量〜約1.2倍モル量、好ましくは等モル量〜約1/10倍モル量、不活性希薄剤、例えばアルコール(例えば、メタノール、エタノール)希薄剤中で、メルカプタンの脱色を止むまで、反応させることによつて、目的の新規化合物を得ることができる。

上記製造法(2)は、広い温度範囲内において実施することができ、たとえ、 0°C で混合物の熱点の間好ましくは約 0°C 〜約 100°C の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

上記製造法(3)を実施するに当たっては、例えば、式(N)の化合物/モルに対し、式(V)の化合物を等モル量〜約1.2倍モル量、好ましくは等モル量

(29)

合物は、栽培植物に対し、被害を与えることなく、有害昆虫に対し、的確な防除効果を発揮する。また本発明化合物は広範な種々の害虫、有害な吸汁昆虫、かむ昆虫およびその他の植物害害性害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの駆除保護のために適用できる。

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、鞘翅目害虫中、例えば

アズキゾウムシ(*Callionebbruchus chinensis*)、コナクムシ(*Ritophila zeamiae*)、コナクムシ(*Tribolium castaneum*)、オガクムシ(*Epilachna virginicoelestis*)、トビイロコナクムシ(*Agriotes fasciatus*)、ヒメコナクムシ(*Anomala foveolipes*)、コナクムシ(*Leptogaster decemlineatus*)、コナクムシ(*Diabrotica* spp.)、コナクムシ(*Monochamus alternatus*)、イネゾウムシ(*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ヒメコナクムシ(*Elytus brunneus*)、(鞘翅目害虫、

(29)

〜約1/10倍モル量、不活性希薄剤、例えばアルコール(例えば、メタノール、エタノール)希薄剤中で、メルカプタンの脱色を止むまで、反応させることによつて、目的の新規化合物を得ることができる。

上記製造法(4)の実施に際しては、適当な希釈剤として、製法(3)で例示したと同様のすべての不活性な希釈剤を挙げることができる。

上記製造法を実施するに当たっては、例えば、一般式(N)の化合物/モルに対し、ニトロゲン化合物を等モル量〜約1.2倍モル量、好ましくは等モル量〜約1/10倍モル量を例えば水溶液中で、加熱しながら、反応させることによつて、容易に目的の化合物を得ることができる。

上記製造法(4)は例えば、約 0°C 〜約 100°C 、好ましくは約 30°C 〜約 80°C の間で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

本発明の式(1)化合物は、強力な殺虫作用を現わす。従つて、それらは、殺虫剤として、使用することができる。そして、本発明の式(1)化合物は

(28)

例えば、

マイマイガ(*Lymantria dispar*)、ウチクムシ(*Malacosoma neustria*)、アサギガ(*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、ヨトウ(*Mamestra brassicae*)、ヒメヨトウ(*Chilo suppressalis*)、アノメイガ(*Pyrausta nubilalis*)、コナグサヨトウ(*Ephestia castellana*)、コナグサヨトウ(*Adoxophyes orana*)、コナグサヨトウ(*Carpocapsa pomonella*)、カブラヤガ(*Agrotis yuana*)、ハナミズガ(*Galleria mellonella*)、コナグサ(*Pistella maculipennis*)、ミカンハダヨトウ(*Phyllocnistis citrella*)、ササヨトウ、例えば、ツマクムシヨトウ(*Nephotettix viaticus*)、トビイロヨトウ(*Nilaparvata lugens*)、タマコナカイガラムシ(*Pseudococcus comstocki*)、アノホカイガラムシ(*Aspidiotus perniciosus*)、ヒメアカイガラムシ(*Matsucoccus persicae*)、リンゴアカイガラムシ(*Aphis pomi*)、ウチアカイガラムシ(*Aphis rosae*)、コナグサヨトウ(*Rhopalosiphum*)

(30)

siphum pseudobrassicae)、ナシダンバイ
(*Stethaphis nashi*)、アオカメムシ(*Nezara*
app.)、トコジメ(*Cimex lectularius*)、オン
シゴコナジメ(*Trialeurodes vaporariorum*)、
ヤジメ(*Psylla app.*) ;

直翅目虫、例えば、

チヤバネゴヤジリ(*Blattella germanica*)、
ワモンゴヤジリ(*Periplaneta americana*)、
グサ(*Oryzotela africana*)、バツタ(*Locusta*
migratoria migratorides) ;

等翅目虫、例えば、

ヤマトシロアリ(*Decotermes opacatus*)、イエ
シロアリ(*Coptotermes formosanus*) ;

双翅目虫、例えば、

イエバエ(*Musca domestica*)、ネンタイマカ
(*Aedes aegypti*)、ダネバエ(*Hyalomia platura*)、
アカイエカ(*Culex pipiens*)、シナハマダツカ
(*Anopheles sinensis*)、コガタカイエカ
(*Culex tritaeniorhynchus*)、等を挙げることが
できる。

(3/)

殺虫剤を配合剤(例えば熱能殺虫剤としては、くん
蒸及び蒸留カートリッジ、かん並びにコイル)、
そしてULV(コールドミスト(cold mist)、ウオ
ームミスト(warm mist))を噴霧することができる。

これらの製剤は公知の方法で製造することができる。斯る方法は、例えば、活性化合物を、展開
剤、即ち、液体希釈剤；液体ガス希釈剤；固体希
釈剤、又は固体、場合によっては昇昇性剤、即
ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡洗形成
剤を用いて、混合することによつて行なうことが
できる。展開剤として水を用いる場合には、例え
ば、有機希釈液、または補助剤として使用すること
ができる。

液体希釈剤又は固体の例としては、たとえば、
芳香族炭化水素類(例えば、キシレン、トルエン、
アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はク
ロル化脂肪族炭化水素類(例えば、クロロベンゼ
ン類、塩化エタレン類、塩化メチレン等)、脂肪
族炭化水素類(例えば、シクロヘキサン等、パラ
フィン類(例えば鉱油質分等))、アルコール類

(33)

更に、獣医学の医薬分野においては、本発明の
新製化合物を種々の畜畜を駆除寄生虫(何れか
及び外部寄生虫)、例えば、昆虫類およびぜん虫に
対して使用して有効である。このような動物寄生
虫の例としては、以下の如き害虫を例示すること
ができる。

昆虫類としては例えば、

クマバエ(*Gastrophilus app.*)、サジバエ
(*Stomoxys app.*)、ヘジバエ(*Trichodactes*
app.)、ヤシガメ(*Rhodnius app.*)、イヌノミ
(*Glenocephalides canis*)等を挙げることができ
る。

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対す
る殺虫作用を有する物質として殺虫剤と呼ぶこと
がある。

本発明の式(1)活性化合物は通常の製剤形態にす
ることができる。そして斯る形態としては、液剤、
エマルジョン、懸濁液、粉剤、泡洗剤、ペースト、
粒剤、エアゾール、活性化合物炭素・天然及び合
成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、懸濁液

(32)

(例えば、アダノール、ダリゴール及びそれら
のユートル、エスタル等)、クトン類(例えば、ブ
セトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル
ケトン又はシクロヘキサノン等)、有機低極性
(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスル
ホキシド等)そして水も挙げることができる。

炭化ガス希釈剤又は液体は、常温常圧でガスで
あり、その例としては、例えば、アタン、プロパン、
酸素ガス、二酸化炭素、そしてヘロゲン化炭
化水素類のようなニージアル噴射剤を挙げること
ができる。

固体希釈剤としては、土壌天然鉱物(例えば、
カオリン、クレー、タルク、チヨーク、石英、ア
タパルガイド、モンモリロナイト又は蛭石等)、
土壌合成鉱物(例えば、高分散性酸、アルミナ、
クイ酸塩等)を挙げることができる。

粒剤の元々の固体担体としては、粉砕且つ分別
された岩石(例えば、刀削石、大理石、燧石、磨
泡石、白雲石等)、炭灰及び有機物の合成粒、
そして有機物質(例えば、サグ、ココヤシの

(34)

突のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等)の燻乾物を挙げることができる。

乳化剤及び／又は泡液剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤(例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル(例えば、アルキルグリセロールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリールスルホン酸塩等))、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。

分散剤としては、例えばリガニンサルファイト硫酸そしてメタルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができる。斯る固着剤としては、カルボキシメタルセルロースそして突然及び合股ポリマー(例えば、アクリルアミド、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等)を挙げることができる。

着色剤を使用することもでき、斯る着色剤としては、無機顔料(例えば酸化鉄、酸化チタンそしてブルーブラック等)、そしてアザイン染料、

(35)

とができる。該染料剤は、それ自体、活性である必要はなく、活性化合物の作用を助成する化合物である。

本発明の式(1)活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で、変えることができる。

本発明の式(1)活性化合物の使用上の濃度は、例えば0.000001/100重量多であつて、好ましくは0.0001/100重量多である。

本発明式(1)化合物は、使用形態に適合した通常の方法で使用することができる。

衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用される際には活性化合物は、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性ももちろんのこと、本質及び土壌における優れた残効性によつて、きわめられてゐる。

次に実施例により本発明の形態を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

(37)

アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、クロム、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量要素を挙げることができる。

液剤剤は、例えば、論記活性成分を0.1〜90重量部、好ましくは0.5〜90重量部を含有することができる。

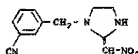
本発明の式(1)活性化合物は、それらの商業上、有用な製剤及び、それらの製剤によつて調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺センチュウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として、利用することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、鱗状化合物より合成される殺虫性物質を挙げることができる。

更に、本発明の式(1)活性化合物は、共力剤との混合剤としても、利用することができる。斯る製剤及び、使用形態は、商業上有用なものを挙げること

(36)

製造実施例

実施例1



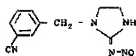
(化合物5)

N-(3-シアノベンジル)エチレンジアミン(1.8g)、1-メトロ-2,2-ビス(メチルオ)エチレン(1.4g)をエタノール(30ml)に加え、混合物をメタルメカプタンの凝縮の出まで攪拌しながら濃縮させる。室温に冷却後、凝縮している結晶を濾過し、エタノールで洗淨後乾燥すると、目的のN-(3-シアノベンジル)-2-メトロメチレンジアミン(1.8g)が得られる。

mp. 181~183℃

(38)

実施例 2



(化合物系 2/)

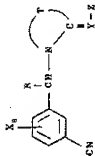
2-ニトロイミダゾピリジン(138)、
3-シアノベンジクロライド(139)を乾燥
アセトニトリル(30ml)に溶かし、炭酸カリウ
ム(140)を加える。内容物をよく攪拌しなが
ら、5時間煮流させる。反応終了後、アセトニ
トリルを減圧で留置し、残渣にジクロロメタンを加
え、水洗する。無水酢酸ナトリウムで乾燥後、機
縁すると、新晶が生成してくるので、再結し、少
量のエタノールで洗い、乾燥すると、目的の 2-
(3-シアノベンジル)-2-ニトロイミダゾピリジン(138)が得られる。

mp. 169~172℃

上記実施例1及び2、並びに精製製造例及び4)
に従つて、製造される本発明式(1)の化合物を、実
施例1及び2の化合物とともに下記表1表に示す。

(39)

表 1



表中、「—」に代りて、次の1又は、上記表
に示されるC原子上の結合を示す。

化合物系	X ₁	R	Y-Z	mp./81~183°C	mp./209~212°C	mp./189~183°C
1	—	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
2	—	H	-(CH ₂) ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
3	—	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
4	p-F	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
5	1-CI	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
9	p-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
6	p-Br	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
8	p-CN	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
9	1-CI	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂
10	p-CN	H	-CH ₂ CH ₂ NH→	CH-NO ₂	CH-NO ₂	CH-NO ₂




(40)

化合物名	X ₃	R	7→	Y-Z	
27	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	mp./31-135°C
28	-	CH ₃	$-(CH_2)_3-C(CH_3)_2-S \rightarrow$	N-NO ₂	
29	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
30	-	H	$-(CH_2)_3-C(CH_3)_2-S \rightarrow$	N-NO ₂	
31	-	H	$-(CH_2)_3-C(CH_3)_2-S \rightarrow$	N-NO ₂	
32	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
33	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
34	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
35	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
36	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
37	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
38	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	mp./160-194°C
39	p-F	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
40	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
41	p-S- \bar{E}_2	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
42	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	





(42)

化合物名	X ₃	R	7→	Y-Z	
11	p-S-Cl ₂	H	$-(CH_2)_3-NH \rightarrow$	CH-NO ₂	mp./117-155°C
12	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
13	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
14	p-F	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
15	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
16	p-CN	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
17	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
18	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
19	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
20	p-CH ₃	CH ₃	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	CH-NO ₂	
21	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	mp./169-172°C
22	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
23	p-Cl	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
24	p-CN	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
25	p-CN	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	
26	-	H	$-(CH_2)_3-S \rightarrow$	N-NO ₂	

(47)

化合物名	X _n	R	Y-Z	Y-Z
53	-	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
54	-	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
55	-	H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
56	-	H	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
59	-	H	 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	N-CN
58	-	H	 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	N-CN
59	-	H	-CH ₂ CH ₂ NH \rightarrow	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{matrix}$
60	-	H	-CH ₂ CH ₂ NH \rightarrow	$\begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{matrix}$
61	-	H	-CH ₂ CH ₂ NH \rightarrow	$\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C-NO}_2 \end{matrix}$
62	-	H	-CH ₂ CH ₂ NH \rightarrow	 C-NO ₂

(44)

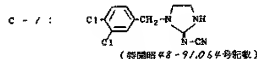
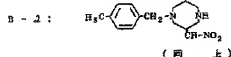
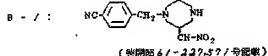
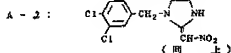
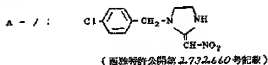
化合物名	X _n	R	Y-Z	Y-Z
43	-	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - CH ₃	N-CN
44	-	H	-CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
45	-	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
46	-	H	C_4H_9 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
47	-	H	 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
48	-	H	 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
49	-	H	 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
50	-	H	 -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
51	-	H	CH_2CN -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂
52	$\mu\text{-Cl}$	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ -CH ₂ CH ₂ N \rightarrow	CH-NO ₂

(43)

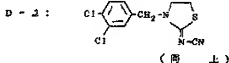
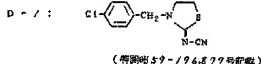
化合物名	λ_{\max}	R	構造式	Y-Z	mp./53-54°C
63	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}=\text{CH}-$	$\text{CH}-\text{NO}_2$	—
64	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
65	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{CN}$	—
66	1.0-6	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
67	—	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
68	—	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
69	5-427	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
70	—	H	$-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
71	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
72	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$	$\text{CH}-\text{NO}_2$	—
73	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
74	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$	$\text{N}-\text{CN}$	—
75	—	H	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	—
76	4-6	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$	$\text{CH}-\text{NO}_2$	mp./83-87°C
77	4-6	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	$\text{N}-\text{NO}_2$	mp./59-66°C

(45)

生物試験：—
比較化合物



(46)



実施例3 (生物試験)

アモキシシリンに対する試験

供試菌株の調製

菌 剂：キシロース菌苗

乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル/重塩基

適当な活性化合物の割合を作るために活性化合物/重量部を前記量の乳化剤を含有する希釈量の溶剤と混合し、その混合物を水で所定濃度まで希釈した。

試験方法：

直径9cmのシャーレに、菌液9cmのろ紙をしき、

(47)

上記のように調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液をノシヤール虫り、ノミ精下した。ただしアメンソウラムシの雌成虫ノミをノシヤールに放ち、28℃に保持し、ノミ後の死虫数を調べ、殺虫率を算出した。ノミ2種とした。代表例をもつて、その結果を第2表に示す。

第 2 表

化合物名	有効成分濃度 ppm	殺虫率 %
2	40	100
1.2	40	100
6.8	40	100
比較		
A-1	40	50
A-2	40	20
B-1	40	10
B-2	40	20
C-1	40	15
D-1	40	25
D-2	40	30

(48)

第1頁の続き

@Int. Cl.⁶

識別記号

序内整理番号

C 07 D	207/22	7242-4C
	211/84	6761-4C
	213/61	6971-4C
	213/72	6971-4C
	233/20	7624-4C
	233/22	7624-4C
	233/26	7624-4C
	233/44	7624-4C
	233/52	7624-4C
	233/54	7624-4C
	233/68	7624-4C
	239/06	6629-4C
	239/12	6529-4C
	253/10	7624-4C
	253/28	7624-4C
	265/08	7624-4C

105